

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03170526 A**

(43) Date of publication of application: **24.07.91**

(51) Int. Cl.

C08G 65/22

B29C 45/00

C08G 2/18

(21) Application number: **02210082**

(22) Date of filing: **07.08.90**

(30) Priority: **09.08.89 JP 01207298**

(71) Applicant: **TORAY IND INC**

(72) Inventor: **MAKABE YOSHIKI
OKITA SHIGERU
YAMAMOTO YOSHIYUKI**

**(54) POLYOXYMETHYLENE COPOLYMER FOR
INJECTION MOLDING**

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare the title copolymer giving a molded article with a low molding strain and excellent mechanical properties by bringing physical properties of the copolymer, obtd. by copolymerizing trioxane with a plurality of other specific compds. into specified ranges.

CONSTITUTION: In a polyoxymethylene copolymer obtd.

by copolymerizing at least one cyclic ether compd. selected from the group consisting of trioxane, ethylene oxide, 1,3-dioxolane, 1,3-dioxepane, 1,3,5-trioxepane, and 1,3,6-trioxocane with at least one compd. selected from the group consisting of glycidyl phenyl ether, styrene oxide, and glycidyl naphthyl ether, the m.p (Tm) and the crystallization temp. under falling temp. (Tc) are regulated to satisfy the formula: $T_m - T_c < 15(^{\circ}\text{C})$ and the spherulite size is regulated to be 10 μm or lower.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-170526

⑬ Int.Cl.³

C 08 G 65/22
B 29 C 45/00
C 08 G 2/18

識別記号

NQM
NAV

庁内整理番号

6917-4J
2111-4F
8215-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)7月24日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 射出成形用ポリオキシメチレン共重合体

⑯ 特 願 平2-210082

⑰ 出 願 平2(1990)8月7日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)8月9日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-207298

㉑ 発 明 者 真 壁 芳 樹 愛知県名古屋市中区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

㉒ 発 明 者 沖 田 茂 愛知県名古屋市中区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

㉓ 発 明 者 山 本 善 行 愛知県名古屋市中区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

㉔ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明 細 書

1. 発明の名称

射出成形用ポリオキシメチレン共重合体

2. 特許請求の範囲

(a) トリオキサンと(b) エチレンオキシド、
1,3-ジオキサラン、1,3-ジオキセパン、1,3,5-トリ
オキセパン、1,3,6-トリオキサカンから選ばれ
た少なくとも1種の環状エーテル化合物及び(c)
グリシジルフェニルエーテル、ステレンオキシド、
グリシジルフタールエーテルから選ばれた少なく
とも1種の化合物を共重合して得られるポリオキ
シメチレン共重合体であって、該ポリオキシメ
チレン共重合体の融点(T_m)と降溫結晶化温度(
T_c)の関係が

$$T_m - T_c < 15 \quad (^\circ\text{C})$$

であり、かつ球晶サイズが10μm以下の大きさ
であることを特徴とする射出成形用ポリオキシ
メチレン共重合体。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は射出成形性、特にハイサイクル性と機械物性に優れたポリオキシメチレン共重合体に関するものである。

更に詳しくは、射出成形時の金型内での固化速度が速いためサイクル時間が短縮して成形でき、かつ球晶サイズが小さいために成形歪が小さくなり機械物性に優れた射出成形用ポリオキシメチレン共重合体に関するものである。

[従来の技術]

ポリオキシメチレン樹脂は機械的強度と耐衝撃性のバランスのとれたエンジニアリングプラスチックとして知られ、自動車部品、電子機器用部品として広範な分野において使用されている。

ポリオキシメチレン樹脂の加工は大部分射出成形でなされている。この射出成形分野において、成形サイクルの短縮化、いわゆるハイサイクル化による生産性向上が強く要望されている。

結晶性高分子であるポリオキシメチレン樹脂のハイサイクル化には、核発生剤を添加して結晶化速度を速くし、金型内での固化速度を速める方

法が提案されている。例えば、特開昭59-129247号公報や特公昭55-19942号公報では、分岐構造を有するポリオキシメチレン樹脂を核発生剤として用いる方法が記載されている。また、特公昭48-8254号公報にはタルクに代表される無機化合物を核発生剤として添加することが記載されている。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記特開昭59-129247号公報、特公昭55-19942号公報、特公昭48-8254号公報に記載された樹脂組成物は結晶化速度の向上が不十分であり、満足されるハイサイクル性が望めないばかりか、更に得られた成形品の結晶構造の微細化、均質化による機械的強度の向上も不十分であり、電気・電子機器用品、自動車部品等の用途に要求されるさらに高い機械的強度を満足するものではない。

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、核発生剤を添加しないでハイサイクル性と機械物性に優れたポリオキシメチレ

ン樹脂を得るべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

即ち、本発明は(a)トリオキササンと(b)エチレンオキシド、1,3-ジオキサラン、1,3-ジオキサセパン、1,3,5-トリオキサセパン、1,3,6-トリオキサカンから選ばれた少なくとも1種の環状エーテル化合物及び(c)グリシジルフェニルエーテル、スチレンオキシド、グリシジルナフチルエーテルから選ばれた少なくとも1種の化合物を共重合して得られるポリオキシメチレン共重合体であって、該ポリオキシメチレン共重合体の融点(T_m)と降溫結晶化温度(T_c)の関係が

$$T_m - T_c < 15 \quad (^\circ\text{C})$$

であり、かつ球晶サイズが $1.0\mu\text{m}$ 以下の大きさであることを特徴とする射出成形用ポリオキシメチレン共重合体を提供するものである。

本発明のオキシメチレン共重合体の製造方法は特に限定されない。例えば(a)成分のトリオキササンと(b)成分のエチレンオキシド、1,3-ジオキサラン、1,3-ジオキサセパン、1,3,5-トリオキサセ

パン、1,3,6-トリオキサカンから選ばれた少なくとも1種の環状エーテル化合物及び(c)成分のグリシジルフェニルエーテル、スチレンオキシド、グリシジルナフチルエーテルから選ばれた少なくとも1種の化合物をシクロヘキサンのような有機溶媒中に溶解、あるいは懸濁した後、ルイス酸触媒を添加して重合し、不安定末端を分解除去して製造することができる。好ましくは溶媒を全く使用せずにセルフクリーニング型押出機を使用して塊状重合し、ヒンダードアミン化合物で触媒失活させた後、不安定末端を分解除去して製造する方法が挙げられる。ルイス酸触媒としては、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素水和物および酸素または有機原子を有する有機化合物と三フッ化ホウ素との配位化合物が好ましく使用される。ルイス酸触媒の添加量は、トリオキササン100重量部に対して0.001~0.1重量部の範囲が好ましく、特に好ましくは0.005~0.05重量部の範囲である。また、塊状重合反応温度は80~120 $^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、特に80~90 $^\circ\text{C}$ の範囲

が好ましい。触媒を失活させるヒンダードアミン化合物とは、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)セバケート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、1-[2-[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]-4-[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンなどのような分子中にヒンダードアミン骨格を有する化合物を意味し、その添加量は、触媒のホウ素原子1個に対してヒンダードアミン化合物中の窒素原子0.1~20個に相当する量を添加するのが好ましい。

本発明のポリオキシメチレン共重合体における(b)成分のエチレンオキシド、1,3-ジオキサラン、1,3-ジオキサセパン、1,3,5-トリオキサセパン、1,3,6-トリオキサカンから選ばれた少なくとも1種の環状エーテル化合物の共重合量は、(a)成分のトリオキササン100重量部に対して0.01

～20重量部であり、好ましくは0.1～7重量部である。0.01重量部以下では熱安定性が低下し、20重量部以上では、機械的強度の優れたポリマを得ることが困難であるため好ましくない。

本発明のポリオキシメチレン共重合体における(c)成分のグリシジルフェニルエーテル、スチレンオキシド、グリシジルナフチルエーテルから選ばれた少なくとも1種の化合物の共重合量は、

(a)成分のトリオキサン100重量部に対して0.001～10重量部が好ましく、特に好ましくは0.01～5重量部の範囲である。0.001重量部以下ではハイサイクル性の改良効果が小さく、10重量部以上では衝撃強度が低下するため好ましくない。

本発明のポリオキシメチレン共重合体の重合度は、80℃の熱風オーブン中で3時間乾燥したペレットを用い、ASTM D1238に従って、温度190℃、荷重2190gで測定したMI値で、1～80g/10分の範囲にあることが好ま

しい。MI値が1g/10分より小さいと射出成形時の流動性が低下し、薄肉成形品が成形できないため好ましくない。また、80g/10分以上になると重合度が低いため、衝撃強度が問題となるため好ましくない。

本発明のポリオキシメチレン共重合体が、優れたハイサイクル成形性と機械物性を有するためには、ポリオキシメチレン共重合体の融点(T_m)と降溫結晶化温度(T_c)の關係が

$$T_m - T_c < 15 \quad (^\circ\text{C})$$

であり、かつ球晶サイズが10μm以下の大きさであることが必要である。T_m-T_cが15℃以上になると金型内での固化速度が遅いため、成形時間の短縮効果が小さく、また球晶サイズが10μm以上になると射出成形後の残留成形歪が大きくなり、機械物性を低下させるため好ましくない。

本発明での融点(T_m)と降溫結晶化温度(T_c)の測定は、差動走査熱量計(DSC)を使用して窒素雰囲気下、室温から10℃/分の速度で220℃まで昇溫し、5分間220℃で保持した

後、10℃/分の速度で降溫し、降溫結晶化温度を測定した後、100℃まで冷却後再び10℃/分の速度で昇溫して、融点を測定する方法を採用した。

また、球晶サイズは、ポリオキシメチレン共重合体10mgをカバーガラスに挟み、ホットステージ上で加熱して、230℃で5分間溶解させた後、偏光顕微鏡で観察しながら10℃/分の速度で130℃まで降溫し、生成した結晶を写真撮影して球晶サイズを求める方法を採用した。

また、本発明のポリオキシメチレン共重合体には、本発明の目的を損なわない範囲で、公知のヒンダードフェノール系、ホスファイト系、チオエーテル系、アミン系などの酸化防止剤、ベンゾフェノン系、ヒンダードアミン系などの耐熱剤、メラミン、ジシアングリアミド、ポリアミド、ポリビニルアルコール共重合体などのホルムアルデヒド捕捉剤、含フッ素系ポリマ、シリコンオイル、ポリエチレンワックスなどの減摩剤、染料や顔料などの着色剤、酸化チタン、カーボンブラックな

どの紫外線吸収剤、ガラス繊維やカーボンファイバー、カーボン繊維、カルファイバーなどの強化剤、シリカ、クレイ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、ガラスビーズなどの充填剤、タルクなどの填充剤、阻燃剤、可塑剤、接着剤、粘着剤などを任意に含有せしめることができる。更に、本発明のポリオキシメチレン共重合体の機械的強度を向上する目的で他の熱可塑性ポリマや熱可塑性エラストマを含有させることもできる。

[実施例]

以下に実施例により本発明の効果を説明する。なお、実施例中の%および部はすべて重量基準である。

また、成形サイクルや機械物性などは次のように測定した。

・成形サイクル：5オンスの射出能力を有する射出成形機を用いて、シリンダ温度190℃、金型温度80℃、射出時間5秒に設定し、冷却時間を変更して80×80×3mmの角板を成形し、

4本の突き出しピンによる変形が、平板上に成形

特開平3-170526 (4)

品の3つの頂点を置いた場合、残りの1つの頂点の平板からのずれが1mm以下となる冷却時間を測定した。

・機械物性: 5オンスの射出能力を有する射出成形機を用いて、シリンダ温度190℃、金型温度85℃、成形サイクル50秒に設定して、ASTM 1号ダンベル試験片とアイゾット衝撃試験片を射出成形した。得られたASTM 1号ダンベル試験片を用い、ASTM D 838法に準じて引張強度を、またアイゾット衝撃試験片を用い、ASTM D 258法に準じて衝撃強度を測定した。実施例1~10、比較例1~5

100mmφ、L/D=10の2軸の連続型混合機(基本機工所製“KRCニーダ”S-4型)にトリオキサン、(b)成分の化合物、(c)成分の化合物、およびトリオキサンに対して100ppmの三フッ化ホウ素ジエチルエーテラート(2.5%ベンゼン溶液)、重合度調節剤のメチラールをそれぞれ供給し、連続重合を行なった。重合温度は外部ジャケットに温水を流すことにより、約

80℃にコントロールし、回転数は60rpmに設定した。分子量調節剤としてのメチラールは、トリオキサン中に溶解した。又、(b)成分の化合物と触媒溶液は、ニーダーへ供給する直前に予備混合されるように予備混合ゾーンを設けた。重合体は白色微粉末として得られた。

この様にして得られた微粉末10kgに対して、27gのビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジニル)セバケートを200mlのベンゼンに溶解した溶液を添加して触媒失活を行った後、更にステアリン酸カルシウム10g、1,6-ヘキサングオール-ビス-(3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)[チバ・ガイヤー(Ciba-Geigy)社製・イルガノックス(Irganox)-245]50gを添加してヘンシェルミキサー中で10分間攪拌した。得られた混合物を35mmφ、L/D=30のベント付2軸押出機を使用して、シリンダー温度230℃、ベントの真空度5 Torrの条件で熔融安定化を行った後、水中に吐出しキャティングを行ってペレット状のポリオキ

シメチレン共重合体を得た。得られたポリオキシメチレン共重合体の組成の確認は60MHz ¹H NMR(重ヘキサフルオロイソプロパノール溶液中)で行った。例えば、(c)成分の化合物としてグリシジルフェニルエーテルを用いた場合、δ4.3-5.2(ppm)のメチレン基のシグナルの他にδ6.9-7.6(ppm)にフェニル基特有のマルチプレットのシグナルが検出されることにより、グリシジルフェニルエーテル共重合体であることを確認した。また、積分値により仕込量から定量的に共重合されていることを確認した。このようにして得られた各種ポリオキシメチレン共重合体の共重合組成と物性を表1に示す。表1の結果から本発明の共重合体が射出成形性と機械物性に優れていることが明らかである。

以下空白

表1.

	トリオキサン	共 重 合 体 成 (重量部)				MI値 g/10分	Tm-Tc ℃	球晶サイズ μ	成形サイクル 冷却時間 秒	引張強度 MPa	アイゾット衝撃強度 Vノッチ付 J/m
		(b) 成分の化合物名	共重合量	(c) 成分の化合物名	共重合量						
実施例 1	100	1,3-ジ'4977	3.0	1'999'472-242-76	1.0	20.4	12.8	2	3.2	87.3	82.1
" 2	"	"	"	2'999'4936	"	18.7	13.7	2	3.5	88.8	81.7
" 3	"	"	"	1'999'47742-76	"	23.4	14.1	2	3.7	83.4	80.5
" 4	"	2'999'4936	"	1'999'472-242-76	"	18.8	12.7	2	3.2	88.8	82.3
" 5	"	1,3-ジ'4977	"	"	"	22.7	13.2	2	3.5	85.4	81.8
" 6	"	1,3,5-トリ'4977	"	"	"	23.5	13.5	3	3.5	87.1	81.5
" 7	"	1,3,5-トリ'4977	"	"	"	22.1	13.3	3	3.5	88.0	81.7
" 8	"	1,3-ジ'4977	1.0	1'999'472-242-76	0.3	8.0	14.2	7	3.7	84.2	80.8
" 9	"	"	1.0	"	3.0	52.1	10.7	2	3.0	88.1	88.0
" 10	"	"	1.3	"	0.3	1.1	12.5	2	3.8	89.7	81.7
比較例 1	100	1,3-ジ'4977	3.0	-	-	8.2	22.3	170	5.5	58.3	82.4
" 2	"	"	"	1'999'472-242-76	0.0005	8.8	18.7	50	5.0	57.5	51.7
" 3	"	"	"	"	15	73.4	11.3	2	3.2	88.3	37.4
" 4	"	"	0.005	"	0.5	15.3	25.8	9	4.5	89.1	87.3
" 5	"	"	25	"	"	82.5	14.5	4	4.1	44.7	72.2

【発明の効果】

本発明のポリオキシメチレン共重合体は球晶サイズが小さいことから、成形品の小さい機械物性の優れたポリオキシメチレン樹脂成形品を提供する。更に、 $T_m - T_c < 15$ (℃)であることから、射出成形時のサイクル時間を短縮できるので、優れた特性を持つポリオキシメチレン樹脂成形品を大量に生産することができるようになる。

特許出願人 東レ株式会社